

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-49052

(P2001-49052A)

(43)公開日 平成13年2月20日(2001.2.20)

(51) Int.Cl.⁷
 C 08 L 23/02
 B 29 C 41/18
 B 32 B 25/14
 C 08 F 297/04
 C 08 J 3/12

識別記号

F I
 C 08 L 23/02
 B 29 C 41/18
 B 32 B 25/14
 C 08 F 297/04
 C 08 J 3/12

マークド(参考)

審査請求 未請求 請求項の数17 OL (全 18 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2000-138362(P2000-138362)
 (22)出願日 平成12年5月11日(2000.5.11)
 (31)優先権主張番号 特願平11-158195
 (32)優先日 平成11年6月4日(1999.6.4)
 (33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000002093
 住友化学工業株式会社
 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
 (72)発明者 杉本 博之
 千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工
 業株式会社内
 (72)発明者 中辻 淑裕
 千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工
 業株式会社内
 (74)代理人 100093285
 弁理士 久保山 隆 (外2名)

(54)【発明の名称】 粉末成形用熱可塑性エラストマー組成物、該組成物のパウダー、該パウダーを用いる粉末成形方
法及び該パウダーを粉末成形してなる成形体

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 ポリオレフィン系樹脂及び特定の水添ジエン
系共重合体を必須の成分として含有し、柔軟性に優れ、
折り曲げた時に折り曲げられた部分が白化しにくく、更
には80°Cからポリオレフィン系樹脂の融点未満の温度
で加熱した時に光沢を発しない成形体を与え得る粉末成
形用熱可塑性エラストマー組成物、該組成物のパウダ
ー、該パウダーを用いる粉末成形方法及び該パウダーを
粉末成形してなる成形体を提供する。

【解決手段】 ポリオレフィン系樹脂100重量部及び
特定の水添ジエン系共重合体10~1000重量部を含
有する、250°Cにおける複素動的粘度 η^* (1) が
1.5 × 10⁵ポイズ以下であり、かつニュートン粘性
指数nが0.67以下である粉末成形用熱可塑性エラス
トマー組成物。

(2)

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記(イ)100重量部及び(ロ)10～1000重量部を含有する、250℃における複素動的粘度 η^* (1)が 1.5×10^5 ポイズ以下であり、かつニュートン粘性指数nが0.67以下の粉末成形用熱可塑性エラストマー組成物。

(イ)：ポリオレフィン系樹脂

(ロ)：下記①～⑦のすべての条件を充足する水添ジエン系共重合体

①：水添ジエン系共重合体が下記(A)及び(B)の構造単位を含有すること

(A)：ビニル芳香族化合物重合体ブロック

(B)：下記(B1)、(B2)及び(B3)から選ばれる少なくとも一種類のブロック

(B1)：ビニル芳香族化合物と共にジエンのランダム共重合体ブロックが水添されてなるブロック

(B2)：ビニル芳香族化合物と共にジエンとからな *

$$V \leq 0.375 \times S + 1.$$

⑥：水添ジエン系共重合体中における共役ジエン単位の二重結合の80%以上が水添されていること

⑦：水添ジエン系共重合体の数平均分子量が5万～40万であること

【請求項2】 (ロ)が、一般式[(A)-(B1)]n-(A)、[(A)-(B2)]n-(A)又は[(A)-(B3)]n-(A)(但し、nは1以上の整数でくり返し単位の(A)、(B1)、(B2)及び(B3)は同じであっても異なってもよい)で表わされる水添ジエン系共重合体である請求項1記載の粉末成形用熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項3】 (ロ)において、共役ジエンがブタジエンであり、ビニル芳香族化合物がスチレンである請求項1記載の粉末成形用熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項4】 (イ)100重量部あたり、下記(ハ)250重量部以下を含有する請求項1記載の粉末成形用熱可塑性エラストマー組成物。

(ハ)：エチレン- α -オレフィン系共重合体

【請求項5】 請求項1記載の粉末成形用熱可塑性エラストマー組成物が機械的粉碎法にて粉碎されてなる粉末成形用熱可塑性エラストマー組成物パウダー。

【請求項6】 請求項5記載のパウダー100重量部あたりに、下記(ホ)0.1～10重量部が配合されてなる請求項5記載の粉末成形用熱可塑性エラストマー組成物パウダー。

(ホ)：1次粒径が $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下の微細粉体

【請求項7】 (ホ)が、粉末顔料、アルミナ、シリカ、アルミナシリカ又は炭酸カルシウムである請求項6記載の粉末成形用熱可塑性エラストマーパウダー。

【請求項8】 請求項5記載の粉末成形用熱可塑性エラストマー組成物パウダーを用いる粉末成形方法。

【請求項9】 請求項1記載の粉末成形用熱可塑性エラ

*り、ビニル芳香族化合物が漸増するテーパー状ブロックが水添されてなるブロック

(B3)：共役ジエン重合体ブロックが水添されてなるブロック

②：水添ジエン系共重合体中に含まれる全ビニル芳香族化合物単位含有量(T)が10～18重量%であること

③：水添ジエン系共重合体中の全ビニル芳香族化合物単位含有量に対する上記①の(A)のビニル芳香族化合物単位含有量の割合(S：百分率)が3%以上であること

④：水添ジエン系共重合体中の水添された全共役ジエン単位数に対する炭素数2以上の側鎖を有する水添された共役ジエン単位数の割合(V：百分率)が60%を超えること

⑤：水添ジエン系共重合体中の上記②の(T)、上記③の(S)及び上記④の(V)との関係が下記式(1)を満足すること

$$2.5 \times T + 4.0 \quad (1)$$

ストマー組成物からなる、ストランドカット法、ダイフレースカット法又は溶剤処理法により製造される粉末成形用熱可塑性エラストマー組成物パウダー。

【請求項10】 かさ比重が0.38以上かつ球換算平均粒径が1.2mm以下である請求項9記載の粉末成形用熱可塑性エラストマー組成物パウダー。

【請求項11】 請求項9記載の粉末成形用熱可塑性エラストマー組成物パウダーを用いる粉末成形方法。

【請求項12】 請求項5又は請求項9記載の粉末成形用熱可塑性エラストマー組成物パウダーを粉末成形して得られる成形体。

【請求項13】 請求項12記載の成形体の一方の面側に発泡層が積層されてなる二層成形体。

【請求項14】 請求項12記載の成形体の一方の面側に熱可塑性樹脂芯材が積層されてなる多層成形体。

【請求項15】 請求項13記載の二層成形体の発泡層側に熱可塑性樹脂芯材が積層されてなる多層成形体。

【請求項16】 請求項12記載の成形体の一方の面側に熱可塑性樹脂溶融体を供給し、加圧する請求項14記載の多層成形体の製造方法。

【請求項17】 請求項13記載の二層成形体の発泡層側に熱可塑性樹脂溶融体を供給し、加圧する請求項15記載の多層成形体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、粉末成形用熱可塑性エラストマー組成物、該組成物のパウダー、該パウダーを用いる粉末成形方法及び該パウダーを粉末成形して得られる成形体に関するものである。更に詳しくは、本発明は、ポリオレフィン系樹脂及び特定の構造の水添ジエン系共重合体を必須の成分として含有し、折り曲げても白化しにくく、80℃程度からポリオレフィン系樹脂

(3)

3

の融点未満の温度に加熱した時に光沢を発しない成形体を与える粉末成形用熱可塑性エラストマー組成物、該組成物のパウダー、該パウダーを用いる粉末成形方法該パウダーを粉末成形して得られる成形体及び該成形体を用いる多層成形体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、表面に皮シボ、ステッチなどの複雑な凹凸模様を有するシート状の成形体は、自動車内装部品などの表皮材として用いられている。かかる成形体として、従来の塩化ビニル系樹脂の成形体の代替物として、オレフィン系熱可塑性エラストマーが粉碎されてなるパウダーを粉末成形して得られる成形体が提案されている（たとえば、特開平5-1183号公報及び特開平5-5050号公報などを参照。）。しかしながら、このような方法で得られた成形体は、塩化ビニル系樹脂成形体と比較して、硬く、また折り曲げた際に白化しやすい性質を有するため、該成形体を製造したのち金型から脱型する際や該成形体を目的とする形状に予め賦形する際などに、折り曲げられた部分が白化して外観不良が生じる傾向があった。また、特開平7-82433号公報には、ポリオレフィン系樹脂とスチレン含量20重量%以下の水素添加スチレン・ブタジエンゴムからなる粉末樹脂組成物について記載されている。しかしながら、この粉末樹脂組成物を粉末成形して得られる成形体は、折り曲げた時に折り曲げられた部分は白化しないものの、80°C程度からポリオレフィン系樹脂の融点未満の温度で加熱した時に光沢を発するため、たとえば自動車内装材料として用いた場合に外観不良を生じるという問題点があった（夏場に自動車を屋外に保管すると、インストルメントパネルのような自動車内装材料の表面の温度は80~120°C程度に昇温することが知られている。）。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】かかる状況の下、本発明が解決しようとする課題は、ポリオレフィン系樹脂及び特定の水添ジエン系共重合体を必須の成分として含有し、柔軟性に優れ、折り曲げた時に折り曲げられた部分が白化しにくく、更には80°C程度からポリオレフィン系樹脂の融点未満の温度で加熱した時に光沢を発しない＊

$$V \leq 0.375 \times S + 1.$$

⑥：水添ジエン系共重合体中における共役ジエン単位の二重結合の80%以上が水添されていること

⑦：水添ジエン系共重合体の数平均分子量が5万~40万であることまた、本発明のうち第二の発明は、前記第一の発明の粉末成形用熱可塑性エラストマー組成物のパウダーに係るものである。また、本発明のうち第三の発明は、前記第二の発明の粉末成形用熱可塑性エラストマー組成物のパウダーを用いる粉末成形方法に係るものである。また、本発明のうち第四の発明は、前記第二の発明の粉末成形用熱可塑性エラストマー組成物のパウダー

4

* 成形体を与え得る粉末成形用熱可塑性エラストマー組成物、該組成物のパウダー、該パウダーを用いる粉末成形方法、該パウダーを粉末成形して得られる成形体及び該成形体を用いる多層成形体を提供する点に存するものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明のうち第一の発明は、下記（イ）100重量部及び（ロ）10~1000重量部を含有し、250°Cにおける複素動的

10 粘度η*（1）が1.5×10⁵ポイズ以下であり、かつニュートン粘性指数nが0.67以下である粉末成形用熱可塑性エラストマー組成物に係るものである。

（イ）：ポリオレフィン系樹脂

（ロ）：下記①~⑦のすべての条件を充足する水添ジエン系共重合体

①：水添ジエン系共重合体が下記（A）及び（B）の構造単位を含有すること

（A）：ビニル芳香族化合物重合体ブロック

（B）：下記（B1）、（B2）及び（B3）から選ばれる少なくとも一種類のブロック

（B1）：ビニル芳香族化合物と共にジエンのランダム共重合体ブロックが水添されてなるブロック

（B2）：ビニル芳香族化合物と共にジエンとからなり、ビニル芳香族化合物が漸増するテーパー状ブロックが水添されてなるブロック

（B3）：共役ジエン重合体ブロックが水添されてなるブロック

②：水添ジエン系共重合体中に含まれる全ビニル芳香族化合物単位含有量（T）が10~18重量%であること

30 ③：水添ジエン系共重合体中の全ビニル芳香族化合物単位含有量に対する上記①の（A）のビニル芳香族化合物単位含有量の割合（S：百分率）が3%以上であること

④：水添ジエン系共重合体中の水添された全共役ジエン単位数に対する炭素数2以上の側鎖を有する水添された共役ジエン単位数の割合（V：百分率）が60%を超えること

⑤：水添ジエン系共重合体中の上記②の（T）、上記③の（S）及び上記④の（V）との関係が下記式（1）を満足すること

$$25 \times T + 40 \quad (1)$$

を粉末成形してなる成形体に係るものである。また、本発明のうち第五の発明は、前記第四の発明の成形体を含有する二層又は多層成形体及びその製造方法に係るものである。

【0005】

【発明の実施の形態】本発明の成分（イ）はポリオレフィン系樹脂であり、高い結晶性を有するオレフィンの単独重合体又は共重合体から選ばれる少なくとも1種類である。該オレフィンとしては、エチレン、プロピレン、

50 1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどの炭素原

(4)

5

子数が2～8のオレフィンがあげられる。該（イ）の例には、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ（1-ブテン）、プロピレンとエチレンとの共重合体、プロピレンとそれ以外の α -オレフィン（たとえば1-ブテンなど）との共重合体があげられる。（イ）がプロピレン-エチレン共重合体樹脂又はプロピレン-1-ブテン共重合体樹脂である場合には、本発明の熱可塑性エラストマー一組成物は、耐熱性・柔軟性に優れた成形体を与える点で好ましい。（イ）の結晶化度は50%以上であることが必要であり、60%以上であることが好ましい。ここで結晶化度とは、使用する樹脂中最も重量含有率の高いオレフィン単位のみからなり、かつ同一触媒系を用いて同一条件（温度、圧力、触媒使用量等）を用いて製造した結晶性ポリオレフィン単独重合体の融解熱に対する、該（イ）の融解熱の割合を示す。該融解熱は示差走査熱分析（DSC）法により求められる。

【0006】また、2段階以上で、エチレン及び炭素原子数が3～8の α -オレフィンから選ばれる2種類以上のモノマーが共重合されてなる共重合体を用いることもできる。たとえば、第一段階でプロピレンを単独重合させ、第二段階でプロピレンと、エチレン、又はプロピレン以外の α -オレフィンとを共重合させて得られる共重合体を用いることができる。なお、粉末成形法により得られる成形体の強度の観点から、（イ）のJIS K-7210に準拠して230℃、荷重2.16kgfで測定したメルトフローレート（MFR）は、通常は20～500g/10分、好ましくは50～300g/10分、特に好ましくは100～300g/10分の範囲内である。なお、該（イ）として、有機過酸化物等を用いて分解して得られて高流動化させたものを使用することもできる。

【0007】本発明の成分（ロ）は、前記①～⑦のすべての条件を充足する水添ジエン系共重合体である。

（ロ）の製造に用いられる共役ジエンの例としては、たとえば1,3-ブタジエン、イソプレン（2-メチル-1,3-ブタジエン）、1,3-ペンタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ペンタジエンなどの炭素原子数4～8の共役ジエンがあげられる。中でも、1,3-ブタジエン、イソプレンが工業的に容易に利用でき、物性の優れた水添ジエン系共重合体が得られる点で好ましい。

【0008】ビニル芳香族化合物は、そのビニル基の1位又は2位がメチル基などのアルキル基などで置換されていてもよい。ビニル芳香族化合物の例としては、スチレン、p-メチルスチレン、 α -メチルスチレン、t-ブチルスチレン、ジビニルベンゼン、ビニルピリジンなどの炭素原子数8～12のビニル芳香族化合物があげられる。中でも、スチレンが工業的観点から好ましく用いられる。

【0009】（ロ）は、下記（A）及び（B）の構造單

6

位を含有する水添ジエン系共重合体である。

（A）：ビニル芳香族化合物重合体ブロック

（B）：下記（B1）、（B2）及び（B3）から選ばれる少なくとも一種類のブロック

（B1）：ビニル芳香族化合物と共にジエンのランダム共重合体ブロックが水添されてなるブロック

（B2）：ビニル芳香族化合物と共にジエンとからなり、ビニル芳香族化合物が漸増するテーパー状ブロックが水添されてなるブロック

10 （B3）：共役ジエン重合体ブロックが水添されてなるブロック

【0010】（ロ）は通常、一般式〔（A）-（B）〕

n、〔（A）-（B）〕n-（A）、〔（B）-（A）〕n-（B）（但し、nは1以上の整数で、（A）及び（B）が複数の場合、複数の（A）及び（B）はそれぞれ同じであっても異なっていてよい。）で表わされる構成を有し、例えば〔（A）-（B）〕

11 1〕n-（A）、〔（A）-（B2）〕n-（A）、又は〔（A）-（B3）〕n-（A）（但し、nは1以上の整数でくり返し単位の（A）、（B1）、（B2）及び（B3）は同じであっても異なってもよい。）で表わされる水添ジエン系共重合体が挙げられる

【0011】中でも、（A）-（B1）-（A）、

（A）-（B2）-（A）又は（A）-（B3）-

（A）で表わされる水添ジエン系共重合体が、工業的に製造しやすい点で好ましく、スチレン-ブタジエン・スチレン-スチレン共重合体の水添物、スチレン-ブタジエン-スチレン共重合体の水添物、スチレン-イソプレン・スチレン-スチレン共重合体の水添物、スチレン-

30 イソプレン-スチレン共重合体の水添物が工業的に容易に製造できる点で好ましい。特にはスチレン-ブタジエン-スチレン共重合体の水添物が、得られた成形体の強度及び耐寒衝撃性に優れ、得られた成形体の強度が、後述する水添ジエン系共重合体の水添された全共役ジエン単位の数に対する炭素数2以上の側鎖を有する水添された共役ジエン単位の数の割合（V：百分率）に製造上の微妙な「ふれ」があったとしても、ほとんど影響を受けない点においても好ましい。なお、「-」はブロック間の境界を、「・」は1ブロック内で二種以上の化合物が併用されていることを示す。

【0012】（ロ）における全ビニル芳香族化合物単位含有量は、10～18重量%の範囲にあること（条件

②）が必要であり、12～17重量%の範囲内にあることが好ましい。全ビニル芳香族化合物単位含有量が18重量%を超えると、該熱可塑性エラストマー一組成物を成形してなる成形体が硬くなる傾向がある。また、全ビニル芳香族化合物単位含有量が10重量%未満であると、得られる成形体が粘着性を持つという問題がある。なお、全ビニル芳香族化合物単位含有量は、（ロ）の四塩化炭素等溶液を用いて、90MHz以上の周波数におけ

50

(5)

7

¹H-NMR測定により求めることができる。

【0013】(ロ)の全ビニル芳香族化合物単位含有量に対する(A)ビニル芳香族化合物重合体ブロックのビニル芳香族化合物単位含有量の割合(S:百分率)は、3%以上であること(条件③)が必要であり、30~100%であることが好ましく、更には50~100%であることが好ましい。該割合が3%未満であると、得られる成形体が粘着性を持つという問題がある。なお、該割合は、(ロ)の四塩化炭素を溶液を用いて、90MHz以上の周波数における¹H-NMR測定により求めることができる。

【0014】(ロ)における、共役ジエン系共重合体の水添された全共役ジエン単位の数に対する炭素数2以上の側鎖を有する水添された共役ジエン単位の数の割合*

$$V \leq 0.375 \times S + 1.$$

(1)式において、左辺の値が右辺の値を超える場合、得られた成形体を80℃程度からポリオレフィン系樹脂の融点未満の温度で加熱した時に、該成形体は光沢を発するという問題がある。

【0016】(ロ)中における共役ジエン単位の二重結合の80%以上が水添されていること(条件⑥)が必要であり、90%以上、特には96%以上水添されていることが好ましい。水添率が80%未満の場合、得られた成形体の耐光性が低下するという問題がある。

【0017】(ロ)の数平均分子量が5万~40万であること(条件⑦)が、外観、強度に優れる成形体を得るために必要であり、10万~30万の範囲であることが好ましい。該数平均分子量が5万未満であると、得られた成形体に粘着性が発生するほか、耐熱性及び耐光性が不十分となる。また、該数平均分子量が40万を超える場合は、本発明の熱可塑性エラストマー組成物の溶融性が劣るため、十分な外観及び強度を有する成形体を得ることができない。数平均分子量は、GPC法によって測定される。

【0018】(ロ)のJIS K-7210に準拠して230℃、荷重2.16kgfで測定したメルトフロー率(MFR)は、1~200g/10分が好ましく、好ましくは、5~100g/10分であることが、十分な外観及び強度を有する成形体を得ることができる点で好ましい。

【0019】本発明の(ロ)は、官能基で変性してもよく、酸無水物基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、アミノ基、イソシアネート基及びエポキシ基から選ばれた少なくとも一種の官能基を有する官能基変性体を用いることもできる。これらを用いた場合、たとえば得られた成形体をポリウレタン発泡層と接着して二層成形体又は多層成形体を製造する場合に、接着性が向上するという利点を得ることが可能である。

【0020】このような水添ジエン系共重合体は、たとえば特開平3-72512号公報、特開平5-2713

* (V:百分率)は60%以上であること(条件④)が必要であり、60~85%であることが好ましく、特には65~80%であることが好ましい。かかる割合が60%未満であると、得られる成形体が硬くなる。なお、かかる割合は、赤外分析を用い、モレロ法により求めることができる。

【0015】(ロ)における全ビニル芳香族化合物単位含有量(T)、全ビニル芳香族化合物単位含有量に対する(A)ビニル芳香族化合物重合体ブロックのビニル芳香族化合物単位含有量の割合(S:百分率)及び水添ジエン系共重合体の水添された全共役ジエン単位の数に対する炭素数2以上の側鎖を有する水添された共役ジエン単位の数の割合(V:百分率)との関係が、下記式(1)を満たすこと(条件⑤)が必要である。

$$25 \times T + 40 \quad (1)$$

25号公報、特開平5-271327号公報、特開平6-287365号公報などに記載された方法によって製造することができる。

【0021】本発明の粉末成形用熱可塑性エラストマー組成物は、必須の成分である(イ)及び(ロ)に加えて、(ハ)エチレン- α -オレフィン系共重合体を含有してもよい。(ハ)を含有する場合には、熱可塑性エラストマーパウダーの粉末成形性、及び該パウダーを粉末成形することにより得られる成形体を折り曲げた時に折り曲げられた部分の耐白化性を低下させることなしに、80℃程度からポリオレフィン系樹脂の融点未満の温度で加熱したときに光沢を発するがなく、更には耐寒衝撃性に優れる粉末成形用熱可塑性エラストマー組成物を与える。

【0022】(ハ)エチレン- α -オレフィン系共重合体とは、エチレン及び α -オレフィンの共重合体、エチレン、 α -オレフィン及び非共役ジエンの共重合体などであって、結晶性をほとんど有しない重合体又は結晶化度が50%未満である重合体である。ここで結晶化度とは、同一触媒系を用いて同一条件(温度、圧力、触媒使用量等)を用いて製造したポリエチレン単独重合体の融解熱に対する、該共重合体の融解熱の割合を示す。該融解熱はDSC法により求められる。ここで α -オレフィンとしてはプロピレン、1-ブテン、3-メチル-1-ブテンなどの炭素原子数3~10の α -オレフィンが、非共役ジエンとしてはジクロペンタジエン、5-2-エチリデンノルボルネン、1,4-ヘキサジエン、1,5-シクロオクタジエン、5-メチレン-2-ノルボルネンなどの炭素原子数5~15の非共役ジエンなどがそれぞれ例示される。かかるエチレン- α -オレフィン系共重合体としては、たとえばエチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブテン共重合体、エチレン-1-ヘキセン共重合体、エチレン-1-オクテン共重合体及びエチレン-プロピレン-5-2-エチリデンノルボルネン共重合体(以下、「EPDM」と称する。)などがあげ

40
40
50

(6)

9

られる。かかるエチレン- α -オレフィン系共重合体は、架橋されていてもよい。

【0023】(ハ)中の α -オレフィン単位含有量は、好ましくは5~40重量%、より好ましくは10~35重量%の範囲であり、エチレン単位含有量は、通常は60~95重量%、好ましくは65~90重量%である。 α -オレフィン単位含有量及びエチレン単位含有量は、¹³C-NMR法や、赤外線吸光分光法などによって求めることができる。なお、本発明の粉末成形用熱可塑性エラストマー組成物を粉末成形して得られる成形体の強度の観点から、このエチレン- α -オレフィン系共重合体の、ASTM D-927-57Tに準じて100℃で測定したムーニー粘度{ML₁₊₄(100℃)}は、好ましくは10~350、より好ましくは15~300の範囲内である。

【0024】(ハ)を用いる場合の(ハ)の量は、(イ)100重量部に対して250重量部以下であり、好ましくは20~200重量部である。(ハ)が過多であると得られた粉末成形法により成形体にべとつき感が生じる場合がある。

【0025】また、本発明の粉末成形用熱可塑性エラストマー組成物は、必須の成分である(イ)、(ロ)に加えて、(ニ)上記(ロ)以外のスチレン系熱可塑性エラストマーを含有してもよい。(ニ)としては、例えば、先述(ロ)記載と同様の構造単位(A)及び(B)を含有する水添ジエン系共重合体、ビニル芳香族化合物-共役ジエンランダム共重合体の水添物等があげられる。

(ニ)として、先述(ロ)記載と同様の構造単位(A)及び(B)を含有する水添ジエン系共重合体として、上記(ロ)記載の条件②~⑦の少なくとも一つの条件を満足しない水添ジエン系共重合体があげられる。

【0026】たとえば、条件⑤を充足せず、①~④及び⑥~⑦を充足する水添ジエン系共重合体を用いた場合

(V>0.375×S+1.25×T+40の関係式が成立する場合)、耐傷つき性により優れた粉末成形用熱可塑性エラストマー組成物を与える。

【0027】また、条件④を充足しない水添ジエン系共重合体を用いた場合(水添ジエン系共重合体中の水添された全共役ジエン単位数に対する炭素数2以上の側鎖を有する水添された共役ジエン単位数の割合(V:百分率)が60%以下である水添ジエン系共重合体を用いた場合)、耐寒衝撃性により優れた粉末成形用熱可塑性エラストマー組成物を与える。

【0028】(ニ)を用いる場合の(ニ)の量は、(イ)100重量部に対して250重量部以下であり、好ましくは20~200重量部である。(ニ)が過多であると、たとえば得られた成形体にべとつき感が生じるといった弊害が生じる。

【0029】本発明の粉末成形用熱可塑性エラストマー組成物は、共役ジエン重合体の水添物、天然ゴム、ブチ

10

ルゴム、クロロブレンゴム、エピクロロヒドリンゴム、アクリルゴム等のゴム質重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体及びそのけん化物、エチレン-メタクリル酸メチル共重合体、エチレン-メタクリル酸グリシジル-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸グリシジル-酢酸ビニル共重合体などの他の重合体成分を含有していてもよい。

【0030】共役ジエン重合体ゴムの水添物としては、水添ポリブタジエン、水添ポリイソブレン等があげられる。これらの水添ジエン重合体中の水添された全共役ジエン単位数に対する炭素数2以上の側鎖を有する水添された共役ジエン単位数の割合(V:百分率)が60%を超えることが、粉末成形して得られる成形体の柔軟性の観点から好ましいが、共役ジエン重合体の水添物は該割合が異なる2以上のブロックから構成されていても良い。共役ジエン重合体の水添物を用いる場合、その量は(イ)100重量部に対して250重量部以下であり、好ましくは20~200重量部である。その含有量が過多であると粉末成形法により得られた成形体にべとつき感が生じる場合がある

【0031】本発明の粉末成形用熱可塑性エラストマー組成物は、たとえば鉱物油系軟化剤や、フェノール系、サルファイト系、フェニルアルカン系、フォスファイト系、アミン系、アミド系等の耐熱安定剤、耐候安定剤、帶電防止剤、顔料、金属石けん、ワックス、防かび剤、抗菌剤、フィラーなどの各種添加剤などを含有していてもよい。

【0032】本発明の粉末成形用熱可塑性エラストマー組成物が鉱物油系軟化剤を含有する場合、溶融特性に優れた熱可塑性エラストマー組成物パウダー及び柔軟性に優れた粉末成形体を得ることができる。

【0033】本発明の粉末成形用熱可塑性エラストマー組成物が顔料を含有する場合、ヘキサン、ベンジン、トルエン等の有機溶剤で拭いても色落ちし難い成形体を得ることができる。顔料としては、アゾ系、フタロシアニン系、スレン系、染色レーキ等の有機顔料、酸化チタン等の酸化物系、クロモ酸モリブデン酸系、硫化セレン化合物、フェロシアン化合物、カーボンブラック等の無機顔料が用いられる。

【0034】顔料としては、液状物、粉末状の物のうちいずれを用いることもできる。粉末状の物を用いる場合、その1次粒径は300nm以下であることが着色の均一性の観点から好ましい。また、粉末状の顔料を用いる場合は、炭酸カルシウム、金属石鹼、酸化マグネシウム等の担体に担持させたものを用いることもできる。この場合、担体の1次粒径は通常10μm以下、好ましくは1~5μmである。この場合、粉末顔料と担体との重量比は、通常20:80~80:20、好ましくは25:75~75:25である。

【0035】本発明の粉末成形用熱可塑性エラストマー

(7)

11

組成物は、前記(イ)、(ロ)を必須成分として含有し、必要に応じて(ハ)、(ニ)のうちの少なくとも一種を含有する。(ロ)の含有量は、(イ)100重量部に対して、(ロ)が10~1000重量部含有することが必要であり、40~200重量部含有することが好ましい。(イ)100重量部に対する(ロ)の含有量が10重量部未満である場合は、粉末成形法により得られた成形体の柔軟性が劣り、また折り曲げた時に折り曲げられた部分が白化しやすく、1000重量部を超える場合は、粉末成形法により得られた成形体に粘着性が発生するほか、耐熱性及び耐光性が不十分となる。

【0036】本発明の粉末成形用熱可塑性エラストマー*

$$\eta^*(\omega) = \{ [G'(\omega)]^{2+} + [G''(\omega)]^{2-} \}^{1/2} / \omega \quad (2)$$

$\eta^*(1)$ が上記の上限を超えると、熱可塑性エラストマー組成物の溶融流動性が劣り、粉末成形法などのような成形時の剪断速度が通常1秒⁻¹以下と低い値の成形方法によって成形体を製造することが困難となる傾向にある。

【0037】本発明の粉末成形用熱可塑性エラストマー組成物を後述の機械的粉碎法によって得られるパウダーを粉末成形する場合、ニュートン粘性指数nが0.67※

$$n = \{ \log \eta^*(1) - \log \eta^*(100) \} / 2 \quad (3)$$

ニュートン粘性指数nが先述の上限を超えると、得られる成形体の機械的強度が低くなる。

【0038】本発明の粉末成形用熱可塑性エラストマー組成物を後述のストランドカット法、ダイフェースカット法又は溶剤処理法によって製造されるパウダーを粉末成形する場合、その組成物の250℃における複素動的粘度 $\eta^*(1)$ は $1 \times 10^2 \sim 5 \times 10^4$ ポイズであることが好ましく、更には $3 \times 10^2 \sim 8 \times 10^3$ ポイズの範囲であることが好ましい。また、この場合、ニュートン粘性指数nが0.28以下であることが必要であり、好ましくは0.01~0.20の範囲が好ましく、更には0.03~0.15の範囲であることが好ましい。

【0039】本発明の熱可塑性エラストマー組成物を得る方法としては、たとえば次の方法をあげることができる。すなわち、(イ)及び(ロ)並びに必要に応じて配合される(ハ)及び(ニ)のうちの少なくとも一種類を溶融混練すればよい。また、前述の成分の全種類あるいは数種類を選択して混練又は動的架橋した後に、選択しなかった成分を溶融混練することによっても製造することができる。たとえば、(イ)、(ロ)、(ハ)及び(ニ)を含有し、(イ)及び/又は(ハ)が分子内及び/又は分子間で架橋している本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、通常は(イ)と(ハ)とを動的架橋した後に、更に(ロ)及び(ニ)を添加して混練することにより製造することができる。ここで、混練には、一軸押出機、二軸押出機、ニーダー、ロール等を用いることができる。なお、先述の各種添加剤及び各種重合体の配合は、たとえば、これらの添加剤が予め配合された

組成物を後述の機械的粉碎法によって得られるパウダーを粉末成形する場合、その組成物の250℃における複素動的粘度 $\eta^(1)$ は 1.5×10^5 ポイズ以下であることが必要であり、 $1 \times 10^2 \sim 8 \times 10^4$ ポイズの範囲が好ましく、更には $3 \times 10^2 \sim 5 \times 10^4$ ポイズ、特に $3 \times 10^2 \sim 1 \times 10^4$ ポイズの範囲であることが好ましい。ここで複素動的粘度 $\eta^*(\omega)$ とは、温度250℃、振動周波数 ω における貯蔵弾性率 G' (ω)及び損失弾性率 G'' (ω)を用いて、下記計算式(2)によつて算出される値であり、複素動的粘度 $\eta^*(1)$ とは $\omega = 1$ ラジアン/秒における複素動的粘度である。

$$\eta^*(\omega) = \{ [G'(\omega)]^{2+} + [G''(\omega)]^{2-} \}^{1/2} / \omega \quad (2)$$

※以下であることが必要であり、好ましくは0.01~0.35の範囲が好ましく、更には0.03~0.25の範囲であることが好ましい。ここでニュートン粘性指数nとは前記の複素動的粘度 $\eta^*(1)$ と温度250℃、振動周波数 $\omega = 100$ ラジアン/秒で測定される複素動的粘度 $\eta^*(100)$ とを用いて下記計算式(3)によって算出される値である。

$$n = \{ \log \eta^*(1) - \log \eta^*(100) \} / 2 \quad (3)$$

(イ)、(ロ)、(ハ)又は(ニ)を用いたり、上記成分の混練や動的架橋の際に配合することにより行うことができる。

【0040】該混練混合物の動的架橋は、たとえば、該混練混合物と架橋剤とを加熱下に混練することにより行うことができる。架橋剤としては、通常は、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルペルオキシノ)ヘキサン、ジクミルペー-オキサイドなどの有機過酸化物が用いられる。架橋剤は、(イ)及び(ロ)並びに必要に応じて配合される(ハ)及び(ニ)のうちの少なくとも一種類の合計100重量部あたり、通常は1重量部以下、好ましくは0.1~0.8重量部、より好ましくは0.2~0.6重量部の範囲で使用される。架橋剤として有機過酸化物を用いる場合には、ビスマレイミド化合物などの架橋助剤の存在下に動的架橋を行うと、優れた耐熱性を有する成形体を与える粉末成形用熱可塑性エラストマー組成物を得ることができる。この場合、有機過酸化物の使用量は、(イ)及び(ロ)並びに必要に応じて配合される(ハ)及び(ニ)のうちの少なくとも一種類のうち架橋に付される成分の合計100重量部あたり、通常は0.8重量部以下、好ましくは0.2~0.8重量部、より好ましくは0.4~0.6重量部の範囲である。

【0041】架橋助剤の使用量は、(イ)及び(ロ)並びに必要に応じて配合される(ハ)及び(ニ)のうちの少くとも一種類のうち、架橋に付される成分の合計100重量部あたり、通常は1.5重量部以下、好ましくは0.2~1重量部、より好ましくは0.4~0.8重

(8)

13

量部の範囲である。架橋助剤は架橋剤の添加の前に配合されることが好ましく、通常は架橋に付される前記成分を予備混練する際に添加される。

【0042】(イ)及び(ロ)並びに必要に応じて用いられる(ハ)及び(ニ)のうち少なくとも一種類の架橋は、これらのうち架橋に付される成分、架橋剤、及び必要なときには更に架橋助剤を、加熱しながら一軸押出機や二軸押出機などを用いて加熱下、たとえば150～250℃の温度範囲で混練することにより行うことができる。また、硫黄架橋などの方法で架橋を行うことも可能である。

【0043】これらの添加剤や他の重合体成分は、(イ)及び(ロ)並びに必要に応じて用いられる(ハ)及び(ニ)のうち少なくとも一種類に予め含有されて用いられてもよいし、上記の混練や動的架橋に際して、又はその後に混練などによって配合されてもよい。なお、鉱物油系軟化剤を用いる場合、鉱物油系軟化剤が(ハ)に予め含有された油展エチレン- α -オレフィン系共重合体を用いると、上記の混練や動的架橋を容易に行うことができる。

【0044】なお、前記した複素動的粘度やニュートン粘性指数で示される物性値を満足する本発明の粉末成形用熱可塑性エラストマー組成物を製造するためには、上記の混練や動的架橋の程度、該熱可塑性エラスマー組成物を構成する各成分の種類やその使用量、動的架橋における架橋剤や架橋助剤の種類やその使用量、添加剤の種類やその使用量などが適宜選択される。中でも混練や動的架橋における剪断速度が上記の物性値に与える影響は大きく、剪断速度 1×10^3 秒 $^{-1}$ 以上で混練や動的架橋することが好ましい。

【0045】本発明の粉末成形用熱可塑性エラストマー組成物パウダーは、前述の方法で得られた粉末成形用熱可塑性エラストマー組成物を機械的に粉碎する方法、又はストランドカット法、ダイフェースカット法、溶剤処理法によって製造することができる。

【0046】本発明の粉末成形用熱可塑性エラストマー組成物を機械的に粉碎する方法として、冷凍粉碎法又は常温粉碎法があげられる。冷凍粉碎法は、該粉末成形用熱可塑性エラストマー組成物をそのガラス転移温度以下、好ましくは-70℃以下、さらに好ましくは-90℃以下に冷却し、冷却状態を保ったまま粉碎する方法である。また、該熱可塑性エラストマー組成物をそのガラス転移温度よりも高い温度で粉碎すること（常温粉碎法）も可能であるが、得られる粉碎物の粒径が不揃いとなり、粉末成形が行いにくくなる傾向にある。

【0047】また、該粉末成形用熱可塑性エラストマー組成物の冷却状態を保ちながら粉碎するためには、粉碎効率がよく、発熱が少ない方法で粉碎することが好ましく、たとえばボールミルなどの衝撃式粉碎機を用いる機械的粉碎法などが用いられる。この方法での熱可塑性エ

14

ラストマー組成物のパウダーは通常、タイラー標準篩24メッシュ（目開き700μm×700μm）を通過する大きさであり、好ましくは28メッシュ（目開き590μm×590μm）を通過する大きさであり、更に好ましくは32メッシュ（目開き500μm×500μm）、特に好ましくは42メッシュ（目開き355μm×355μm）を通過する大きさである。

【0048】本発明の粉末成形用熱可塑性エラストマー組成物パウダーは、その形状が不均一であるため、その表面に微細粉体をコーティングすることによって、その粉体流動性を改良することができる。微細粉体としては、1次粒径が10μm以下の微細粉体が用いられる。微細粉体としては、無機酸化物、ペースト用塩化ビニル樹脂、脂肪酸金属塩、炭酸カルシウム、粉末顔料（ただし、顔料を熱可塑性エラストマー組成物に含有せしめる場合は、その顔料と同色であることが好ましい）等があげられる。微細粉体の1次粒径は10μm以下であることが必要であり、好ましくは5μm以下、更には5nm～5μmであることが好ましい。ここで1次粒径とは、透過型電子顕微鏡（TEM）により微細粉体の写真を撮影し、任意に1000個程度の粒子を選択して粒子の直径を測定し、これらの粒子の直径を粒子の個数で除した値である。

【0049】無機酸化物としては、アルミナ、シリカ、アルミナシリカ、炭酸カルシウム等があげられる。アルミナはそのほとんどが、化学式 Al_2O_3 単位で構成される微細粉体である。アルミナは種々の結晶形態を有するが、いずれの結晶形態のものを用いることができる。これらは結晶形態によって、 α -アルミナ、 β -アルミニナ、 γ -アルミナなどと呼ばれている。デグサ社製のアルミナC（ γ -アルミナ）、住友化学工業株式会社製のAKP-G008（ α -アルミナ）などがあげられる。

【0050】シリカは、そのほとんどが、化学式 SiO_2 単位で構成される微細粉体である。天然珪藻土の粉碎、珪酸ナトリウムの分解等の方法によって製造される。デグサ社製のOX50などがあげられる。アルミナシリカとは、前述のアルミナ及びシリカを主成分として含有する無機酸化物である。

【0051】これらの無機酸化物は、その表面がジメチルシリコーンオイル等でコーティングされていてもよいし、トリメチルシリル基等で表面処理されていてもよい。

【0052】粉末顔料としては、アゾ系、フタロシアニン系、スレン系、染色レーキ等の有機顔料、酸化チタン等の酸化物系、クロモ酸モリブデン酸系、硫化セレン化合物、フェロシアニン化合物、カーボンブラック等の無機顔料が用いられる。

【0053】これら微細粉体は単独で、あるいは1次粒径が10μm以下のもの同士を複数組み合わせて使用されることが好ましい。たとえば、無機酸化物単独を用い

(9)

15

ることもできるし、粉末顔料と無機酸化物とを組み合わせて用いることも可能である。微細粉体として、その1次粒径が300nm以下のものと、300nm~10μmのものを組み合わせて使用した場合、各々を単独で用いた場合と比較して、さらにかさ比重（パッキング性）及び耐凝集性の優れた粉末成形用熱可塑性エラストマー組成物パウダーを得ることができる。

【0054】また、粉末顔料を用いる場合は、炭酸カルシウム、金属石鹼、酸化マグネシウム等の担体に担持させたものを用いることもできる。この場合、担体の1次粒径は通常10μm以下、好ましくは1μm~5μmである。この場合、粉末顔料と担体との重量比は、通常20:80~80:20、好ましくは25:75~75:25である。

【0055】微細粉体の添加量は粉末成形用熱可塑性エラストマーのパウダー100重量部に対して、0.1~10重量部であり、好ましくは0.2~8重量部である。添加量が0.1重量部未満では、良好な粉体流動特性及び粉末成形性が得られない。10重量部を超えると粉末成形用熱可塑性エラストマーのパウダー間の熱融着が低下するため、得られる成形体の強度が乏しくなる傾向がある。

【0056】粉末成形用熱可塑性エラストマーのパウダーに微細粉体を配合する方法としては、微細粉体が粉末成形用熱可塑性エラストマーのパウダー上に均一付着する方法であれば、特に限定されるものではない。たとえば、ジャケットのついたプレンダーや高速回転型ミキサー等を使用してブレンドする方法などがあげられる。中でもヘンシェルミキサーやスーパーミキサーのように、せん断力を加えることによりパウダーの互着を防止して均一に分散させる方法が好ましい。また、配合は通常室温で行われる。

【0057】本発明の粉末成形用熱可塑性エラストマー組成物パウダーは、下記の方法によっても製造することができる。この場合、先述の微細粉体を配合しなくとも、粉体流動性に優れたパウダーを得ることができるが、該微細粉体を配合すると更に粉体流動性を改良することができる。

【0058】溶剤処理法：熱可塑性エラストマー組成物をそのガラス転移温度以下（通常は-70℃以下、好ましくは-90℃以下）に冷却し、粉碎する。次いで、上記の冷凍粉碎法によって製造された熱可塑性エラストマー組成物のパウダーを、熱可塑性エラストマー組成物との相溶性に劣る溶剤中で、分散剤と乳化剤の存在下に、熱可塑性エラストマー組成物の溶融温度以上、好ましくは該溶融温度よりも30~50℃高い温度で攪拌した後、冷却する（たとえば、特開昭62-280226号公報参照）。溶剤処理法においては、溶剤としては、たとえばエチレンギリコール、ポリエチレンギリコール、ポリプロピレンギリコールなどが、熱可塑性エラストマ

16

一組成物100重量部あたり、通常は300~1000重量部、好ましくは400~800重量部の範囲で使用される。分散剤としては、たとえばエチレンーアクリル酸共重合体、無水ケイ酸、酸化チタンなどが、熱可塑性エラストマー組成物100重量部あたり、通常は5~20重量部、好ましくは10~15重量部の範囲で使用される。乳化剤としては、たとえばポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリエチレングリコールモノラウレート、ソルビタントリステアレートなどが、熱可塑性エラストマー組成物100重量部あたり、通常は3~15重量部、好ましくは5~10重量部の範囲で使用される。

【0059】ストランドカット法：溶融している熱可塑性エラストマー組成物をダイスから空気中に押し出してストランドとし、これを冷却して切断する（たとえば、特開昭50-149747号公報参照）。前記のストランドカット法においては、ダイスの吐出口径は、通常は0.1~3mm、好ましくは0.2~2mmの範囲にある。ダイスの吐出口1個あたりの熱可塑性エラストマー組成物の吐出速度は、通常は0.1~5kg/時、好ましくは0.5~3kg/時の範囲にある。ストランドの引取速度は、通常は1~100m/分、好ましくは5~50m/分の範囲にある。また、冷却されたストランドは、通常は1.4mm以下、好ましくは0.3~1.2mmに切断される。

【0060】ダイフェースカット法：溶融している熱可塑性エラストマー組成物をダイスから水中に押し出しながら切断する。ダイフェースカット法においては、ダイスの吐出口径は、通常は0.1~3mm、好ましくは0.2~2mmの範囲にある。ダイスの吐出口1個あたりの熱可塑性エラストマー組成物の吐出速度は、通常は0.1~5kg/時、好ましくは0.5~3kg/時の範囲にある。水の温度は、通常は30~70℃、好ましくは40~60℃の範囲にある。

【0061】上記の粉末成形用熱可塑性エラストマー組成物パウダーは、粉末ラッシュ成形法、流動浸漬法、静電塗装法、粉末溶射法、粉末回転成形法などの種々の粉末成形法に適用することができる。たとえば、粉末ラッシュ成形法は次のようにして行われる。

【0062】第一工程：金型の成形面上に、フッ素系及び/又はシリコン系離型剤を塗布する工程
本発明の熱可塑性エラストマー組成物パウダーで粉末成形を行う際、第六工程において金型から取り外す際、金型内面との密着力が強い場合があるため、無理に取り外しを試みると、得られた成形体が破れることがある。従って、必須ではないが、金型内面を予めシリコン系離型剤やフッ素系離型剤等のスプレーでコートしておくことが好ましい。シリコーン系スプレーとしては、たとえば信越シリコーン社製のKF96SP（有機溶剤希釈品）等が、フッ素系スプレーとしては、ダイキン社製の

(10)

17

ダイフリーGA-6010(有機溶剤希釈品)、ME-413(水希釈品)等があげられる。

【0063】第二工程：熱可塑性エラストマー組成物パウダーの溶融温度以上に加熱された金型の成形面上に、熱可塑性エラストマー組成物パウダーを供給する工程
熱可塑性エラストマー組成物パウダーを、該組成物の溶融温度以上、通常は160～320℃、好ましくは210～300℃に加熱された金型の成形面上に供給する。この方法において、金型は、たとえばガス加熱炉方式、熱媒体油循環方式、熱媒体油内又は熱流動砂内への浸漬方式、高周波誘導加熱方式などによって加熱される。熱可塑性エラストマー組成物パウダーを熱融着させるための加熱時間は、目的とする成形体の大きさや厚みなどに応じて適宜選択される。

【0064】第三工程：第二工程の成形面上で熱可塑性エラストマー組成物パウダーを所定の時間加熱し、少なくともその表面が溶融したパウダーを、互いに融着させる工程

該成形面上で前記パウダーを所定の時間の間加熱し、少なくとも表面が溶融したパウダーを、互いに融着させる。

【0065】第四工程：第三工程における所定時間が経過した後に、融着しなかったパウダーを回収する工程
該所定時間が経過した後に、融着しなかったパウダーを回収する。

【0066】第五工程：必要に応じて、溶融した熱可塑性エラストマー組成物パウダーがのっている金型をさらに加熱する工程

必要であれば、溶融した熱可塑性エラストマー組成物パウダーがのっている金型を更に加熱する。

【0067】第六工程：第五工程の後、金型を冷却して、その上に形成された成形体を金型から取り外す工程
金型を冷却して、その上に形成された成形体を金型から取り外す。また、粉末成形用熱可塑性エラストマー組成物製造の際に、先述の滑剤を内部添加することにより、前述の第六工程における成形体の取り外しの際に必要な負荷を軽減する効果がある。この場合、前述の第一工程を省略することもできる。滑剤の添加量は通常、熱可塑性エラストマー組成物100重量部あたり、5重量部以下、好ましくは0.1～2重量部の範囲である。滑剤添加量が5重量部を超えると、得られる成形体の強度が低下したり、金型表面が汚染される等の問題が生じることがある。

【0068】なお、発泡剤を含有する本発明の粉末成形用熱可塑性エラストマー組成物パウダーを粉末成形し、更に発泡させることにより、発泡成形体を製造することができる。発泡剤は粉末成形用熱可塑性エラストマー組成物パウダーの内部に予め含有されていてもよいし、前述のヘンシェルミキサー等の回転ミキサーによって、粉末成形用熱可塑性エラストマー組成物のパウダーの表面

18

にコーティングされていてもよい。発泡剤は、前述の微細粉体と一緒に配合することもできる。発泡剤としては、通常は熱分解型発泡剤が用いられる。かかる熱分解型発泡剤の例には、アゾジカルボンアミド、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、ジアゾジアミノベンゼンなどのアゾ化合物、ベンゼンスルホニルヒドラジド、ベンゼン-1,3-スルホニルヒドラジド、p-トルエンスルホニルヒドラジドなどのスルホニルヒドラジド化合物、N,N'-ジジトロソペンタメチレンテトラミン、N,N'-ジジトロソ-N,N'-ジメチルテレフタルアミドなどのニトロソ化合物、テレフタルアジドなどのアジド化合物、重炭酸ナトリウム、重炭酸アンモニウム、炭酸アンモニウムなどの炭酸塩類などが含まれる。中でも、アゾジカルボンアミドが好ましく使用される。発泡剤の配合は、通常は発泡剤の分解温度以下の温度で行われる。また、本発明の粉末成形用熱可塑性エラストマー組成物のパウダーは、発泡剤と共に、発泡助剤やセル調整剤を含有していてもよい。

【0069】本発明の粉末成形用熱可塑性エラストマー組成物のパウダーを成形して得られる成形体は表皮材として有用であるが、その一方の面側に発泡層が積層されてなる二層成形体を表皮材として用いてもよい。かかる二層成形体は、粉末成形法(特開平5-473号公報など参照)によって一体的に製造することもできるし、上記で得た成形体に、別途製造した発泡体を接着剤などで接着させることによって製造することもできる。

【0070】粉末成形法によって二層成形体を製造するには、たとえばその成形面に複雑な模様を有していてもよい金型を粉末成形用熱可塑性エラストマー組成物パウダーの溶融温度以上に加熱したのち、該金型の成形面上に上記した粉末成形用熱可塑性エラストマー組成物パウダーを供給し、パウダー同士を互いに熱融着させて該成形面上にシート状溶融物を得たのち熱融着しなかった余分のパウダーを除去し、次いでこのシート状溶融物の上に発泡剤を含有する熱可塑性エラストマーパウダー(なお、微細粉体を配合したものであっても、配合していないものでもあっても使用することができる。)を供給し、パウダー同士を互いに熱融着させて該成形面上にシート状溶融物を得たのち、熱融着しなかった余分のパウダー除去し、その後、更に加熱して発泡させて発泡層を形成さればよい。

【0071】更に、粉末成形法によって、非発泡層—発泡層—非発泡層からなる複合成形体とすることも可能である。この場合、非発泡層は同一のものであってもよいし、異なるものであってもよい。

【0072】発泡剤としては、前記したと同様の熱分解型発泡剤があげられ、かかる発泡剤を含有する熱可塑性重合体組成物における重合体成分としては、たとえば塩化ビニル系樹脂、ポリオレフィン、オレフィン系熱可塑性エラストマーなどがあげられる。また発泡剤を含有す

(11)

19

る熱可塑性重合体組成物として特開平7—228720号公報で用いられているポリエチレン系発泡性組成物を用いることもできる。

【0073】このポリエチレン系発泡性組成物のパウダーに本発明で用いられる微細粉体が配合されていてもよい。また、発泡層としてポリウレタン発泡体を用いることもできる。この場合、本発明の熱可塑性エラストマー組成物とポリウレタンとの接着性に劣る傾向があるため、通常は塩素化ポリエチレン等のプライマーで成形体の接着面を前処理することで接着性を向上することができる。なお、ポリウレタン発泡体は、上記成形体、後述する芯材とを一定の間隙を開けて所定の位置に固定し、その間隙にポリオール、ポリイソシアートの混合液を注入し、加圧下発泡させることにより成形される。かかる成形体又は二層成形体は熱可塑性樹脂芯材に積層される表皮材として好適であり、たとえば上記成形体はその一方の面側に熱可塑性樹脂芯材が積層されてなる多層成形体に用いることができ、また二層成形体はその発泡層側に熱可塑性樹脂芯材が積層されてなる多層成形体に用いることができる。

【0074】熱可塑性樹脂芯材における熱可塑性樹脂としては、たとえばポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン、ABS(アクリロニトリル-バタジエン-スチレン共重合体)樹脂などの熱可塑性樹脂が用いられる。中でも、ポリプロピレンなどのポリオレフィンが好ましく使用される。かかる多層成形体は、たとえば成形体の一方の面側に熱可塑性樹脂溶融体を供給し、加圧する方法又は二層成形体の発泡層側に熱可塑性樹脂溶融体を供給し、加圧する方法によって容易に製造することができる。

【0075】熱可塑性樹脂溶融体とはその溶融温度以上に加熱されて溶融状態にある熱可塑性樹脂である。かかる熱可塑性樹脂溶融体の供給は加圧の前であってもよいし、加圧と同時的であってもよい。また加圧は金型などを用いて行われてもよいし、熱可塑性樹脂溶融体の供給圧力によって行われてもよい。かかる成形方法としては、たとえば射出成形法、低圧射出成形法、低圧圧縮成形法などがあげられる。具体的には、たとえば表皮材として上記の成形体を用いる場合には、開放された一対の金型間に成形体を供給し、次いで該成形体の一方の面側と、これに対向する一方の金型との間に熱可塑性樹脂溶融体を供給した後又は供給しながら両金型を型締めすればよく、表皮材として二層成形体を用いる場合には、開放された一対の金型間に二層成形体を供給し、次いで該成形体の発泡層とこれに対向する一方の金型との間に熱可塑性樹脂溶融体を供給した後又は供給しながら両金型を型締めすればよい。ここで、両金型の開閉方向はとくに限定されるものではなく、上下方向であってもよいし、水平方向であってもよい。

【0076】表皮材として前記の粉末成形用金型を用い

20

て製造された成形体又は二層成形体を用いる場合には、該粉末成形用金型をその成型面上に該成形体又は二層成形体を保持したまま上記多層成形体の製造における金型の一方として用いることもできる。この方法によれば、金型の模様が転写された成形体又は二層成形体が金型から離されることなく金型間に供給されるので、その表面に賦形された模様をほとんど崩すことなく、目的の多層成形体を得ることができる。

【0077】熱可塑性樹脂溶融体は両金型の型締め完了後に供給してもよいが、表皮材である成形体又は二層成形体のずれが少なく、模様の転写度も向上した多層成形体が得られる点で、両金型が未閉鎖の間に供給しながら又は供給した後に両金型を型締めすることが好ましい。熱可塑性樹脂溶融体の供給方法は特に限定されるものではなく、たとえば成形体又は二層成形体と対向する一方の金型内に設けた樹脂通路から供給することができる。また、溶融樹脂の供給ノーズを両金型間に挿入して溶融樹脂を供給し、その後、供給ノーズを系外に後退させて両金型を閉鎖してもよい。一対の金型としては、一方の金型の外周面と他方の金型の内周面とが摺動可能な一対の雌雄金型を用いることもできる。この場合、両金型の摺動面のクリアランスを成形体又は二層成形体の厚みと概ね等しくしておくことによって、その端部に余分の表皮材を有する多層成形体を得ることができ、この余分の表皮材を多層成形体の裏面に折り返すことによって、その端部が表皮材層で覆われた多層成形体を得ることができる。

【0078】また、本発明の成形体、二層成形体及び多層成形体において、本発明の熱可塑性エラストマー組成物パウダーを粉末成形して得られる熱可塑性エラストマー成形体側の面を塗料により塗装することにより、成形体の耐傷つき性及び耐摩耗性を向上させることも可能である。塗料としては、公知のウレタン系、アクリル系等の塗料を使用することができる。

【0079】

【実施例】以下、本発明を実施例により詳細に説明するが、本発明は、これらの実施例には限定されない。熱可塑性エラストマー組成物及び成形体の評価は以下の方法によって行った。

【1】複素動的粘度 η^* (1) 及びニュートン粘性指数 n
レオメトリックス社製ダイナミックアナライザー (RD S-7700型) を用いて貯蔵弾性率 G' (ω) 及び損失弾性率 G'' (ω) を振動周波数 $\omega = 1$ ラジアン/秒又は 100 ラジアン/秒で測定し、前記の計算式 (2) によって複素動的粘度 η^* (1) と η^* (100) とを算出した。なお、測定は平行平板モード、印加歪み 5 %、サンプル温度 250°C で行った。また、 η^* (1) と η^* (100) とを用いて、前記の計算式 (3) によってニュートン粘性指数 n を求めた。

(12)

21

[2] (ロ) 水添ジエン系共重合体における、全ビニル芳香族化合物単位含有量

(ロ) の四塩化炭素溶液を用いて、 $^1\text{H-NMR}$ 測定法(周波数9.0MHz)より求めた。

[3] (ロ) 水添ジエン系共重合体における、水添された全共役ジエン単位の数に対する炭素数2以上の側鎖を有する水添された共役ジエン単位の数の割合(V)

(ロ) の四塩化炭素溶液を用いて、 $^1\text{H-NMR}$ 測定法(周波数9.0MHz)より求めた。

[4] (ロ) における水添ジエン系共重合体中の全ビニル芳香族化合物含有量に対する(A)ビニル芳香族化合物重合体ブロック中のビニル芳香族化合物含有量の割合赤外分析を用い、モレロ法により求めた。

[5] 水添ジエン系共重合体における共役ジエン単位の二重結合の水添率

(ロ) の四塩化炭素溶液を用いて、 $^1\text{H-NMR}$ 測定法(周波数9.0MHz)より求めた。

[6] 水添ジエン系共重合体の数平均分子量

(ロ) のテトラヒドロフラン溶液を用いて、38℃におけるゲルペーミエーションクロマトグラフィー(GPC)法により、ポリスチレン換算値として求めた。

[7] 粉末成形用熱可塑性エラストマー組成物を粉末成形して得られた成形体の折り曲げ白化性

後述の粉末スラッシュ成形法によって得られた1mm厚の成形シートを、1cm×5cmに切断し、折り曲げ荷重1kgで折り曲げたのち1分後に荷重を除き、折り曲げにより白化した部分の幅を基にして下記の基準によって評価した。

1:白化部分の認められた。

2:白化部分が認められなかった。

[8] 粉末成形用熱可塑性エラストマー組成物を粉末成形して得られた成形体を加温した時の外観変化

後述の粉末スラッシュ成形法によって得られた1mm厚の成形シートを、15cm×15cmに切断し、槽内を110℃に制御したギアーオーブン(タバイ株式会社製、パーフェクトオーブン、型番PH-200)内に100時間入れ、加熱前後に置けるグロス値をデジタル変角光度計(スガ試験機株式会社製、型番UGV-5D I、反射角60°)により測定し、加熱前後のグロス値の差を基に判定した。

1:グロス値の差が0.6よりも大であった。

2:グロス値の差が0.3を超え0.6以下の範囲内にあった。

3:グロス値の差が0.3以下であった。

[9] 粉末成形用熱可塑性エラストマー組成物を粉末成形して得られた成形体の引張特性

後述の粉末スラッシュ成形法によって得られた1mm厚の成形シートから、JIS1号ダンベルを用いて試験片を打ちぬき、引張速度200mm/分で引張試験を行い、破断時の強度と伸びを測定した。

22

【0080】実施例1

[熱可塑性エラストマー組成物パウダーの製造]プロピレン-エチレン共重合体樹脂[住友化学工業株式会社製、エチレン単位含有量5重量%、MFR=228g/10分]100重量部、及びスチレン-ブタジエン・スチレン-スチレン共重合体((A)-(B1)-(A)構造に該当)の水添物[全スチレン単位含有量13重量%、全スチレン単位含有量に対する(A)部のビニル芳香族化合物単位含有量6.9%、MFR=8g/10分、水添された全共役ジエン単位に対する炭素数2以上の側鎖を有する水添された共役ジエン単位の割合は70%、水添率9.8%、数平均分子量17万]100重量部、及び黒色顔料カーボンブラックをプロピレン-エチレン共重合体樹脂100重量部に対し、1重量部を単軸混練機[田辺プラスチック機械株式会社製、VS40mm エキストルーダー]を用いて、温度170℃で混練して組成物[$\eta^*(1)=1.2 \times 10^3$ ポイズ、n=0.07]を得、これを切断機を用いて切断してペレットを得た。このペレットを、液体窒素を用いて-120℃に冷却後、冷却状態を保ったまま粉碎し、熱可塑性エラストマー組成物の粉碎物[タイラー標準篩42メッシュ(目開き355μm×355μm)を通過]を得た。

[粉末スラッシュ成形法による成形体の製造]得られた熱可塑性エラストマー組成物のパウダーを、280℃に加熱されたしほ模様付き金型(30cm角)の成形面上に供給し、次いで15秒間放置した後、余剰のパウダーを払い落とし、280℃のオーブン内に1分間保管した。その後、シート状に溶融した熱可塑性エラストマー組成物のパウダーの載った金型を水冷し、該金型からシートを脱型することにより、熱可塑性エラストマーからなる成形体を得た。成形体の評価結果を表1及び表2に示す。

【0081】実施例2及び実施例3

実施例1におけるスチレン-ブタジエン・スチレン-スチレン共重合体の水添物の代わりに、表1記載のスチレン-ブタジエン・スチレン-スチレン共重合体の水添物((A)-(B1)-(A)構造に該当)を用いた以外は、実施例1に準拠して成形体を得た。評価結果を表1及び表2に示す。

【0082】実施例4及び実施例5

実施例1におけるスチレン-ブタジエン・スチレン-スチレン共重合体の水添物の代わりに、表1記載のスチレン-ブタジエン・スチレン-スチレン共重合体の水添物((A)-(B1)-(A)構造に該当)を用いた以外は、実施例1に準拠して成形体を得た。評価結果を表3及び表4に示す。

【0083】実施例6及び実施例7

実施例1におけるスチレン-ブタジエン・スチレン-スチレン共重合体の水添物の代わりに、表5記載のスチレン-ブタジエン・スチレン-スチレン共重合体の水添物

(13)

23

((A) - (B1) - (A) 構造に該当) を用いた以外は、実施例 1 に準拠して成形体を得た。評価結果を表 5 及び表 6 に示す。

【0084】実施例 8 及び実施例 9

実施例 1 におけるスチレンーブタジエン・スチレンースチレン共重合体の水添物の代わりに、表 7 記載のスチレンーブタジエン・スチレンースチレン共重合体の水添物 ((A) - (B1) - (A) 構造に該当) を用いた以外は、実施例 1 に準拠して成形体を得た。評価結果を表 7 及び表 8 に示す

【0085】比較例 1 及び比較例 2

実施例 1 におけるスチレンーブタジエン・スチレンースチレン共重合体の水添物の代わりに、表 9 記載の共重合体の水添物又はスチレンーブタジエンースチレン共重合体の水添物 ((A) - (B3) - (A) 構造に該当) を用いた以外は、実施例 1 に準拠して成形体を得た。評価結果を表 9 及び表 10 に示す。

【0086】実施例 10

プロピレン-エチレン共重合体樹脂 [住友化学工業株式会社製、エチレン単位含有量 5 重量%、MFR = 2.28 g / 10 分] 100 重量部、及びスチレンーブタジエン・スチレンースチレン共重合体の水添物 [全スチレン単位含有量 1.6 重量%、全スチレン単位含有量に対する (A) 部のビニル芳香族化合物単位含有量 8.5 %、MFR = 1.2 g / 10 分、水添された全共役ジエン単位に対する炭素数 2 以上の側鎖を有する水添された共役ジエン単位の割合は 7.5 %、水添率 9.8 %、数平均分子量 1.3 万] 100 重量部、エチレン- α -オレフィン系ゴム

[住友化学工業株式会社製、エスプレン V 0141、 η^*

* ロピレン単位含有量 2.7 重量%、MFR = 1 g / 10 分] 50 重量部及び黒色カーボンブラックを二軸押出機を用いて、温度 180 °C で混練して組成物 [$\eta^*(1) = 2.0 \times 10^3$ ポイズ、n = 0.10] を用いた以外は、実施例 1 に準拠して成形体を得た。評価結果を表 1 1 及び表 1 2 に示す。

【0087】

【表 1】(ロ) 水添ジエン系共重合体

	実施例		
	1	2	3
水添ジエン系共重合体の構造	(A) - (B1) - (A)		
全メレン単位含有量 (重量%)	13	16	14
全メレン単位含有量に対する、(A) 中のビニル芳香族化合物単位含有量の割合 (S:%)	69	85	81
MFR(g/10 分)	8	10	12
水添された全共役ジエン単位の数に対する炭素数 2 以上の側鎖を有する水添された共役ジエン単位の数の割合 (V:%)	70	75	72
関係式 (1) : 満たす○、満たさない× (数値は右辺値)	○ 82	○ 90	○ 88
共役ジエン単位の二重結合の水添率 (%)	98	98	98
水添ジエン系共重合体の数平均分子量 (万)	17	13	13

【0088】

【表 2】熱可塑性エラストマー組成物及びその成形体の諸物性

	実施例		
	1	2	3
$\eta^*(1)$ (ボイズ)	1.2×10^3	2.0×10^3	7×10^2
n	0.07	0.10	0.04
成形体の折り曲げ白化性	2	2	2
成形体を加温した時の外観変化	3	3	3
破断時の強度 (kg/cm ²)	99	95	120
破断時の伸び (%)	420	500	580

【0089】

【表 3】(ロ) 水添ジエン系共重合体

40

(14)

25

	実施例	
	4	5
水添ジエン系共重合体の構造	- (B1) - (A)	
全メレン単位含有量 (重量%)	10	11
全メレン単位含有量に対する、 (A)中のビニル芳香族化合物単 位含有量の割合 (S:%)	72	59
MFR(g/10分)	15	10
水添された全共役ジエン単位の数 に対する炭素数2以上の側鎖を 有する水添された共役ジエン単位 の数の割合 (V:%)	70	69
関係式(1) : 満たす○、満たさな い× (数値は右辺値)	○ 80	○ 76
共役ジエン単位の二重結合の水添 率 (%)	98	98
水添ジエン系共重合体の数平均分 子量 (万)	16	18

【0090】

【表4】熱可塑性エラストマー組成物及びその成形体の
諸物性

	実施例	
	4	5
$\eta^*(1)$ (ボイス)	9×10^2	1.0×10^3
n	0.04	0.04
成形体の折り曲げ白化性	2	2
成形体を加温した時の 外観変化	3	3
破断時の強度 (kg/cm²)	81	94
破断時の伸び(%)	350	450

【0091】

【表5】(ロ) 水添ジエン系共重合体

	実施例	
	6	7
水添ジエン系共重合体の構造	(A) - (B1) - (A)	
全メレン単位含有量 (重量%)	15	12
全メレン単位含有量に対する、 (A)中のビニル芳香族化合物単 位含有量の割合 (S:%)	54	81
MFR(g/10分)	15	9
水添された全共役ジエン単位の数 に対する炭素数2以上の側鎖を 有する水添された共役ジエン単位 の数の割合 (V:%)	78	76
関係式(1) : 満たす○、満たさな い× (数値は右辺値)	○ 79	○ 85
共役ジエン単位の二重結合の水添 率 (%)	98	98
水添ジエン系共重合体の数平均分 子量 (万)	16	14

【0092】

【表6】熱可塑性エラストマー組成物及びその成形体の

諸物性

	実施例	
	6	7
$\eta^*(1)$ (ボイス)	8×10^2	1.0×10^3
n	0.04	0.06
成形体の折り曲げ白化性	2	2
成形体を加温した時の 外観変化	3	3
破断時の強度 (kg/cm²)	155	174
破断時の伸び(%)	720	700

【0093】

【表7】(ロ) 水添ジエン系共重合体

	実施例	
	8	9
水添ジエン系共重合体の構造	(A) - (B1) - (A)	
全メレン単位含有量 (重量%)	14	13
全メレン単位含有量に対する、 (A)中のビニル芳香族化合物単 位含有量の割合 (S:%)	53	81
MFR(g/10分)	12	10
水添された全共役ジエン単位の数 に対する炭素数2以上の側鎖を 有する水添された共役ジエン単位 の数の割合 (V:%)	65	63
関係式(1) : 満たす○、満たさな い× (数値は右辺値)	○ 77	○ 87
共役ジエン単位の二重結合の水添 率 (%)	98	98
水添ジエン系共重合体の数平均分 子量 (万)	15	13

【0094】

【表8】熱可塑性エラストマー組成物及びその成形体の
諸物性

	実施例	
	8	9
$\eta^*(1)$ (ボイス)	1.1×10^2	1.1×10^3
n	0.05	0.04
成形体の折り曲げ白化性	2	2
成形体を加温した時の 外観変化	3	3
破断時の強度 (kg/cm²)	81	133
破断時の伸び(%)	380	490

【0095】

【表9】水添ジエン系共重合体

50

(15)

27

	比較例	
	1	2
水添ジエン系共重合体の構造	(A)-(B1)-(A)	(A)-(B3)-(A)
全モノマー単位含有量(重量%)	9	20
全モノマー単位含有量に対する、(A)中のビニル芳香族化合物単位含有量の割合(S:%)	48	100
MFR(g/10分)	9	30
水添された全共役ジエン単位の数に対する炭素数2以上の側鎖を有する水添された共役ジエン単位の数の割合(V:%)	80	42
関係式(1)：満たす○、満たさない×(数値は右辺値)	×	○ 69 103
共役ジエン単位の二重結合の水添率(%)	98	98
水添ジエン系共重合体の数平均分子量(万)	20	10

【0096】

【表10】熱可塑性エラストマー組成物及びその成形体の諸物性

	比較例	
	1	2
$\eta^*(1)$ (ボイス)	1.7×10^3	8×10^2
n	0.03	0.07
成形体の折り曲げ白化性	2	1
成形体を加温した時の外観変化	1	2
破断時の強度(kg/cm²)	108	70
破断時の伸び(%)	610	240

【0097】

【表11】(口)水添ジエン系共重合体

	実施例	
	10	
水添ジエン系共重合体の構造	(A)-(B1)-(A)	
全モノマー単位含有量(重量%)	16	
全モノマー単位含有量に対する、(A)中のビニル芳香族化合物単位含有量の割合(S:%)	85	
MFR(g/10分)	10	
水添された全共役ジエン単位の数に対する炭素数2以上の側鎖を有する水添された共役ジエン単位の数の割合(V:%)	75	
関係式(1)：満たす○、満たさない×(数値は右辺値)	○ 93	
共役ジエン単位の二重結合の水添率(%)	98	
水添ジエン系共重合体の数平均分子量(万)	13	

(15)
28

【0098】

【表12】熱可塑性エラストマー組成物及びその成形体

	実施例
	10
$\eta^*(1)$ (ボイス)	2.0×10^3
n	0.10
成形体の折り曲げ白化性	2
成形体を加温した時の外観変化	3
破断時の強度(kg/cm²)	70
破断時の伸び(%)	550

【0099】実施例11～14

実施例1におけるステレンーブタジエン・ステレンースチレン共重合体の水添物の代わりに、表13記載のステレンーブタジエンースチレン共重合体の水添物((A)-(B3)-(A)構造に該当)を用いた以外は、実施例1に準拠して成形体を得た。評価結果を表13～表14に示す。

【0100】

20 【表13】(口)水添ジエン系共重合体

30

(16)

29

30

	実施例			
	11	12	13	14
水添ジエン系共重合体の構造	(A) - (B3) - (A)			
全ステレン単位含有量(重量%)	15	15	15	15
全ステレン単位含有量に対する、(A)中のビニル芳香族化合物単位含有量の割合(S:%)	100	100	100	100
MFR(g/10分)	30	30	30	30
水添された全共役ジエン単位の数に対する炭素数2以上の側鎖を有する水添された共役ジエン単位の数の割合(V:%)	76	78	80	81
関係式(1)：満たす○、満たさない×(数値は右辺値)	○ 97	○ 97	○ 97	○ 97
共役ジエン単位の二重結合の水添率(%)	98	98	98	98
水添ジエン系共重合体の数平均分子量(万)	13	13	13	13

【0101】

*の諸物性

【表14】熱可塑性エラストマー組成物及びその成形体*

	実施例			
	11	12	13	14
$\eta^* (1)$ ($\text{p}^*\text{イ}\text{x}^*$)	1.1×10^3	1.0×10^3	1.0×10^3	1.0×10^3
n	0.06	0.04	0.04	0.03
成形体の折り曲げ白化性	2	2	2	2
成形体を加温した時の外観変化	3	3	3	3
破断時の強度(kg/cm ²)	103	120	136	142
破断時の伸び(%)	680	690	770	770

【0102】実施例15

実施例1において、プロピレンーエチレン共重合体樹脂〔住友化学工業株式会社製、エチレン単位含有量5重量%、MFR=228 g/10分〕100重量部、及びステレンーブタジエンースチレン共重合体((A)-(B3)-(A)構造に該当)の水添物〔全ステレン単位含有量15重量%、全ステレン単位含有量に対する(A)部のビニル芳香族化合物単位含有量100%、MFR=30 g/10分、水添された全共役ジエン単位に対する炭素数2以上の側鎖を有する水添された共役ジエン単位の割合は80%、水添率98%，数平均分子量13万〕100重量部、エチレンープロピレン共重合体ゴム〔住友化学工業株式会社製、エスプレンV0141、プロピレン単位含有量27重量%、MFR=0.7 g/10分〕38重量部、ポリブタジエンの水添物〔JSR株式会社製、CEBC6200P、MFR=2.5 g/10分、水添率98%〕及び黒色顔料カーボンブラックを2.5重量部を用いた以外は、実施例1に準拠して成形体を得た。評価結果を表15及び表16に示す。

【0103】実施例16

実施例1において、プロピレンーエチレン共重合体樹脂〔住友化学工業株式会社製、エチレン単位含有量5重量%、MFR=228 g/10分〕100重量部、及びステレンーブタジエンースチレン共重合体((A)-(B

3)-(A)構造に該当)の水添物〔全ステレン単位含有量15重量%、全ステレン単位含有量に対する(A)部のビニル芳香族化合物単位含有量100%、MFR=30 g/10分、水添された全共役ジエン単位に対する炭素数2以上の側鎖を有する水添された共役ジエン単位の割合は80%、水添率98%，数平均分子量13万〕108重量部、エチレンープロピレン共重合体ゴム〔住友化学工業株式会社製、エスプレンV0141、プロピレン単位含有量27重量%、MFR=0.7 g/10分〕38重量部、ポリブタジエンの水添物〔JSR株式会社製、CEBC6200P、MFR=2.5 g/10分、水添率98%〕及び黒色顔料カーボンブラックを2.5重量部を用いた以外は、実施例1に準拠して成形体を得た。評価結果を表15及び表16に示す。

【0104】

【表15】(ロ)水添ジエン系共重合体

(17)

31

	実施例	
	15	16
水添ジエン系共重合体の構造	(A)-(B3)-(A)	
全メレン单位含有量(重量%)	15	15
全メレン单位含有量に対する、(A)中のビニル芳香族化合物単位含有量の割合(S:%)	100	100
MFR(g/10分)	30	30
水添された全共役ジエン単位の数に対する炭素数2以上の側鎖を有する水添された共役ジエン単位の数の割合(V:%)	80	80
関係式(1):満たす○、満たさない×(数値は右辺値)	○ 96	○ 96
共役ジエン単位の二重結合の水添率(%)	98	98
水添ジエン系共重合体の数平均分子量(万)	13	13

【0105】

【表16】熱可塑性エラストマー組成物及びその成形体の諸物性

20

32

	実施例	
	15	16
η^* (1)(dl/g)	1.3×10^3	1.3×10^3
n	0.05	0.04
成形体の折り曲げ白化性	2	2
成形体を加温した時の外観変化	3	3
破断時の強度(kg/cm ²)	85	94
破断時の伸び(%)	680	690

【0106】

【発明の効果】以上説明したとおり、本発明により、ポリオレフィン系樹脂及び特定の水添ジエン系共重合体を必須の成分として含有し、柔軟性に優れ、折り曲げた時に折り曲げられた部分が白化しにくく、更には80℃からポリオレフィン系樹脂の融点未満の温度で加熱した時に光沢を失しない成形体を与える粉末成形用熱可塑性エラストマー組成物、該組成物のパウダー、該パウダーを用いる粉末成形方法及び該パウダーを粉末成形してなる成形体を提供することができた。

【手続補正書】

【提出日】平成12年6月9日(2000.6.9)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0079

【補正方法】変更

【補正内容】

【0079】

【実施例】以下、本発明を実施例により詳細に説明するが、本発明は、これらの実施例には限定されない。熱可塑性エラストマー組成物及び成形体の評価は以下の方法によって行った。

[1] 複素動的粘度 $\eta^*(1)$ 及びニュートン粘性指数 n

レオメトリックス社製ダイナミックアナライザー(RDS-7700型)を用いて貯蔵弾性率 G' (ω) 及び損失弾性率 G'' (ω) を振動周波数 $\omega = 1$ ラジアン/秒又は100ラジアン/秒で測定し、前記の計算式(2)によって複素動的粘度 $\eta^*(1)$ と $\eta^*(100)$ とを算出した。なお、測定は平行平板モード、印加歪み5%、サンプル温度250°Cで行った。また、 $\eta^*(1)$ と $\eta^*(100)$ とを用いて、前記の計算式(3)によってニュートン粘性指数 n を求めた。

[2] (口) 水添ジエン系共重合体における、全ビニル芳香族化合物単位含有量

(口) の四塩化炭素溶液を用いて、¹H-NMR測定法(周波数90MHz)より求めた。

[3] (口) 水添ジエン系共重合体における、水添され

た全共役ジエン単位の数に対する炭素数2以上の側鎖を有する水添された共役ジエン単位の数の割合(V)
赤外分析を用い、モレロ法により求めた。

[4] (口) における水添ジエン系共重合体中の全ビニル芳香族化合物含有量に対する(A)ビニル芳香族化合物重合体ブロック中のビニル芳香族化合物含有量の割合
(口) の四塩化炭素溶液を用いて、¹H-NMR測定法(周波数90MHz)より求めた。

[5] 水添ジエン系共重合体における共役ジエン単位の二重結合の水添率

(口) の四塩化炭素溶液を用いて、¹H-NMR測定法(周波数90MHz)より求めた。

[6] 水添ジエン系共重合体の数平均分子量

(口) のテトラヒドロフラン溶液を用いて、38°Cにおけるゲルペーミエーションクロマトグラフィー(GPC)法により、ポリスチレン換算値として求めた。

[7] 粉末成形用熱可塑性エラストマー組成物を粉末成形して得られた成形体の折り曲げ白化性
後述の粉末スラッシュ成形法によって得られた1mm厚の成形シートを、1cm × 5cmに切断し、折り曲げ荷重1kgで折り曲げたのち1分後に荷重を除き、折り曲げにより白化した部分の幅を基にして下記の基準によつて評価した。

1:白化部分の認められた。

2:白化部分が認められなかった。

[8] 粉末成形用熱可塑性エラストマー組成物を粉末成形して得られた成形体を加温した時の外観変化

(18)

後述の粉末スラッシュ成形法によって得られた1mm厚の成形シートを、15cm×15cmに切断し、槽内を110℃に制御したギアーオーブン（タバイ株式会社製、パーフェクトオーブン、型番PH-200）内に100時間入れ、加熱前後に置けるグロス値をデジタル変角光度計（スガ試験機株式会社製、型番UGV-5D I、反射角60°）により測定し、加熱前後のグロス値の差を基に判定した。

1：グロス値の差が0.6よりも大であった。

2：グロス値の差が0.3を超え0.6以下の範囲内にあつた。

3：グロス値の差が0.3以下であった。

[9] 粉末成形用熱可塑性エラストマー組成物を粉末成形して得られた成形体の引張特性

後述の粉末スラッシュ成形法によって得られた1mm厚の成形シートから、JIS1号ダンベルを用いて試験片を打ちぬき、引張速度200mm／分で引張試験を行い、破断時の強度と伸びを測定した。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7	識別記号	F I	テーマコード（参考）
C 0 8 J 3/12 5/00	C E R	C 0 8 J 3/12 5/00	C E R A
C 0 8 K 3/00 5/00		C 0 8 K 3/00 5/00	
C 0 8 L 23/08 53/02		C 0 8 L 23/08 53/02	
// B 2 9 K 21:00			